

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

FRANÇOIS-MICHEL LANG

1^{re} THÈSE. — Étude des interactions de l'acide nitrique
et de la diméthylaniline.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 janvier 1948 devant la Commission d'examen.

M^{me} RAMART-LUCAS. *Président.*

M. HACKSPILL.... }
M. GAULT } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

FRANÇOIS-MICHEL LANG

1^{re} THÈSE. — Étude des interactions de l'acide nitrique
et de la diméthylaniline.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 janvier 1948 devant la Commission d'examen.

M^{me} RAMART-LUCAS. *Président.*

M. HACKSPILL. }
M. GAULT } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS.

L. BLAIRINGHEM.....	T	Botanique.	PLANTEFOL.....	T	Botanique.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CABANNES.....	T	Recherches physiques.
G. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	GRASSÉ.....	T	Zoologie (évolution des êtres organisés).
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.	PREVOST.....		Chimie organique.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	CHAUDRON.....	T	Chimie.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	WYART.....		Minéralogie.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	TEISSIER.....	T	Zoologie.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.	MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.	P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	MONNIER.....		Physiologie générale.
M ^{me} RAMART-LUCAS..	T	Chimie organique.	PIVETEAU.....		Géologie.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	ROCARD.....	T	Physique.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
DE BROGIE.....	T	Théories physiques.	SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions
JOB.....	T	Chimie générale.	LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	FAVARD.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
VILLEY.....	T	Mécanique appliquée.	COULOMB.....	T	Physique du globe.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	M ^{lle} COUSIN.....		Biologie animale (P. C. B.).
CARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.	DRACH.....		Évolution des êtres organisés.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.	CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	EPHRUSSI.....	T	Génétique.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.	WUPFSEF.....	T	Biologie physico-chimique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	KASTLER.....		Physique.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.	RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.	GAUTHERET.....		Biologie végétale (P. C. B.).
CROZE.....	T	Physique théorique et physique céleste.	LUCAS.....		Physique.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	MAX MORAND.....		Physique.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	ARNULF.....		Optique appliquée.
BARRABÉ.....		Géologie structurale et géologie appliquée.	A. THOMAS.....		Zoologie.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	SOLEILLET.....		Physique.
G. DARMOIS.....	T	Mathématiques générales,	FORTIER.....		Mécanique expérimentale des fluides.
Jacques BOURCART..	T	Géologie physique et géologie dynamique.	DANJON.....	T	Astronomie
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	FROMAGEOT.....		Chimie biologique.
M ^{me} JOLIO-CURIE...	T	Physique générale et Radio-activité.	LAPORTE.....		Physique générale et Radio-activité.
			QUESNEY.....	T	Météorologie et Physique de l'atmosphère.

Secrétaire..... Ch. MONIER.

*À la mémoire du professeur P. VAN ROMBURGH
dont l'œuvre a inspiré cette étude.*

A M^{me} RAMART-LUCAS,

en respectueux hommage.



À ma Mère,

À ma Femme,

en témoignage de mon profond amour.

Ce travail a été exécuté dans les laboratoires de la Poudrerie Nationale de Sorgues entre les années 1944 et 1948.

J'exprime ma profonde gratitude à tous ceux qui m'ont aidé.

Tout d'abord à Madame RAMART-LUCAS qui, non seulement, m'a encouragé à poursuivre cette étude mais a eu la grande bonté de faire effectuer par Madame GRUMEZ, les spectres d'ultra-violets de certains produits.

Puis au service des Poudres, en les personnes de Monsieur FLEURY, Directeur du Laboratoire central et de Monsieur DALMON, directeur de la Poudrerie nationale de Sorgues, qui ont bien voulu m'accorder l'aide matérielle sans laquelle je n'aurais pu entreprendre mes expériences, de Monsieur CHEDIN qui a eu l'amabilité de me faire profiter de ses connaissances étendues sur la chimie électronique et les théories modernes de la nitration et de Monsieur ORTIGUES, chef du Laboratoire, qui a bien souvent facilité ma tâche.

Je serais ingrat d'oublier Monsieur le Professeur PADOVA qui a eu la patience de lire mes longues notes préliminaires, de m'éclairer de ses bons conseils et qui, avec mon ami LÉVY, m'a apporté une aide bibliographique des plus précieuses, me permettant de me procurer de nombreux documents sur la question.

ÉTUDE DES INTERACTIONS DE L'ACIDE NITRIQUE ET DE LA DIMÉTHYLANILINE.

Nous tenons à nous excuser de ne présenter ici, étant donné les difficultés actuelles d'impression, qu'un résumé de notre thèse. Nous avons surtout essayé de condenser les résultats essentiels à la compréhension du mécanisme de formation des corps nitrés et avons réduit au maximum la partie bibliographique.

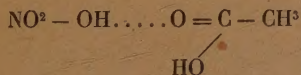
INTRODUCTION.

Depuis de longues années déjà les chimistes ont isolé un grand nombre de dérivés nitrés organiques, mais il est par contre curieux de constater combien peu de publications anciennes ont trait au mécanisme même des réactions. Ce n'est qu'à une époque récente qu'est né le souci de recherches systématiques dans ce domaine.

Le premier point à élucider pour pouvoir expliquer rationnellement ce mécanisme était évidemment la constitution précise des bains nitrants. Nous devons à DALMON (3) [Spectres d'ultra-violet], à CHEDIN (4) [Spectres Raman], à VANDONI (5) [Tensions de vapeurs] et à l'école anglaise du professeur INGOLD (6) [Vitesses de réactions-cryoscopie] les travaux les plus importants sur ce sujet.

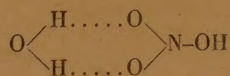
Actuellement on peut considérer que l'acide nitrique se présente sous les formes suivantes :

En milieu organique, dans un solvant neutre vis-à-vis de lui (exemple : CCl_4) il est sous forme covalente libre NO^2OH alors que dans un solvant basique⁽¹⁾ (exemple : éther, acide acétique) il est sous forme complexée :



⁽¹⁾ Nous entendons par solvant basique, un solvant jouant le rôle de base vis-à-vis de NO^2H l'acide acétique est dans ce cas.

En solution aqueuse, mais à forte concentration, il est sous forme covalente libre $\text{NO}^2 - \text{OH}$; si la concentration diminue, il forme un complexe avec l'eau



enfin en solution très diluée il prend la forme ionique $\text{NO}^{3-} \text{H}^+$.

Vis-à-vis de la cellulose, seule la forme covalente libre est capable de nitrer par son entité nitrante N^+O^2 .

Si nous étudions la nitration de la série cyclique, nous constatons que les carbures benzéniques ne se nitrent qu'avec des acides très concentrés, toutefois deux familles en particulier, les phénols et les amines, conduisent à des dérivés nitrés, même si le milieu nitrique est très dilué, ce qui semble être en contradiction avec ce que l'on sait de la constitution de NO^3H .

Certains auteurs modernes, tels HODGSON (7) semblent ne pas avoir eu connaissance de ces résultats. D'autres (8) admettent que NO^3H , sous sa forme covalente complexée avec l'eau, peut se comporter différemment suivant le corps organique en présence duquel il se trouve. Signalons cependant que de nombreux auteurs ont remarqué l'influence très nette des vapeurs nitreuses dans ces réactions. STIG VEIBEL (8), dans le cas des phénols, a démontré le passage probable par des formes complexées « Phénol- NO^2H »; il a observé que, lorsqu'il n'y a pas de vapeurs nitreuses dans le milieu, une période d'induction était nécessaire à leur formation avant toute autre réaction. Tout dernièrement SCHRAMM et WESTHEIMER (9) ont signalé que la nitration de l'anisol débutait par la formation des nitrosodérivés.

Nous avons repris le problème de la formation des dérivés nitrés à partir des mélanges d'acide nitrique avec des amines ou des phénols. Nous présentons comme premier exemple de ces études les interactions de l'acide nitrique et de la diméthylaniline.

A. NEUTRALISATION DE L'AMINE.

(Tableau I, p. 10.)

Nous avons tout d'abord démontré la neutralisation de la diméthylaniline par l'acide nitrique :

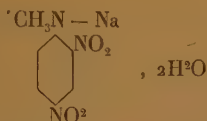
1° *Par titrimétrie.* — La diméthylaniline étant neutralisée par un excès d'acide, cet excès est dosé au moyen d'une solution de soude titrée.

2° *Par calorimétrie.* — Nous avons mis dans un vase DEWAR une certaine quantité d'acide nitrique et neutralisé cet acide par la diméthylaniline en versant la base à l'aide d'une burette et en notant l'élévation de température à chaque addition. Le maximum obtenu correspond à la neutralisation.

D'autre part nous avons pu isoler le *nitrate de diméthylaniline* corps blanc neige, très hygroscopique et peu stable.

Avec les corps nitrosés ou nitrés sur le noyau la neutralisation a lieu également mais la basicité de ces corps est d'autant plus faible que le noyau est plus nitré (mesures calorimétriques). A partir de la dinitration, ces amines se comportent comme des amphotères, elles se salifient aussi avec les bases. Par action de la soude nous avons observé une coloration rouge intense dès qu'il y a dissolution (solvant organique ou aqueux); l'examen spectral (Étude au moyen des spectres d'ultra-

violet) montre un déplacement de l'absorption vers le rouge et nous avons pu isoler un sel



très facilement dissociable en solution aqueuse.

Remarque. — On ne peut pas admettre que la neutralisation de la diméthylaniline par NO^3H soit totale, car en milieu nitrique la nitrosation ou la nitration du noyau se fait tout d'abord en position para par rapport au groupe aminé ce qui prouve que c'est le groupement nucléophile « amine libre » qui guide l'orientation et non pas le groupement électrophile « amine salifiée » qui conduirait à l'orientation en position méta. Il faut donc admettre que l'on est en réalité en présence d'une réaction réversible et qu'il existe toujours une petite quantité de base libre dans le milieu :



Le groupement nucléophile de cette base ayant une action activante sur le noyau, contrairement au groupement électrophile salin, la réaction doit se faire très rapidement et l'équilibre étant détruit il se reforme continuellement une petite quantité de la base libre. Ce n'est qu'en milieu sulfurique très concentré que nous avons observé la formation d'une quantité importante de dérivé nitré en position méta, ce qui prouve la salification quasi totale de la base.

Dans le cas des sels d'amines nitrées sur le noyau la réversibilité *a* est certaine car en ajoutant de l'eau au milieu réactionnel nous avons précipité la base correspondante.

B. NEUTRALISATION DU NITRATE DE DIMÉTHYLANILINE.

(Tableau I, p. 10.)

Une solution de nitrate de diméthylaniline obtenue par neutralisation de la diméthylaniline par l'acide nitrique donne naissance au *nitrate de p. nitroso diméthylaniline* dès qu'on la soumet à l'action des vapeurs nitreuses.

En milieu acide, sans ou très peu chargé en vapeurs nitreuses, il faut s'adresser, à froid, à un acide de concentration ≥ 20 p. 100 pour observer une réaction. La vitesse de cette réaction dépend du pourcentage de vapeurs nitreuses présentes dans le milieu réactionnel (10) mais l'addition de vapeurs nitreuses n'est pas absolument nécessaire. Avec un acide 20 p. 100 bien purifié par un long barbotage d'air, la réaction a lieu, à -10°C. , après plusieurs heures; ce temps correspond à la période d'induction similaire à celle déjà signalée par STIG VEIBEL (8) dans le cas des phénols. Nous avons ensuite observé un brunissement du milieu dû à une oxydation partielle de la matière organique, avec réduction de NO^3H , donc formation de vapeurs nitreuses, puis le *nitrate de p. nitrosodiméthylaniline* précipite.

L'oxydation d'une partie de la matière organique est du reste démontrée par la présence de produits goudronneux et de dérivés de la tétraméthylbenzidine formée par oxydation de deux hydrogènes en position para et soudure de deux noyaux.

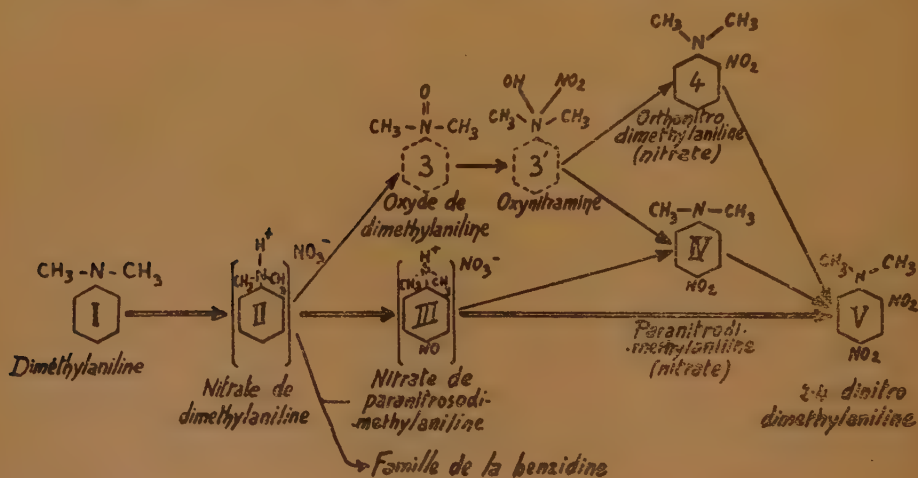
Si l'on ajoute de l'urée, qui détruit les traces de vapeurs nitreuses dès leur formation, on n'observe plus la nitrosation tant qu'il reste de l'urée dans le milieu.

Il faut donc bien remarquer que l'on ne se trouve pas en présence d'une nitration vraie, mais bien d'une oxydo-réduction entre la matière organique et l'acide nitrique donnant naissance à l'ion nitrosant $N \equiv O^+$ qui cause la *nitrosation* de la diméthylaniline.

Nous avons aussi étudié les interactions de l'acide nitrique et de la diméthylaniline en présence d'un grand excès de solvant basique vis-à-vis de NO^3H . Dans le cas de l'éther en particulier (où la nitration peut difficilement se concevoir par suite de la complexation de l'acide), le peu de solubilité des produits formés dans le solvant nous a permis d'isoler successivement les divers intermédiaires de ces réactions : nitrate de diméthylaniline, nitrate de *p* nitrosodiméthylaniline puis paranitrodiméthylaniline. Le passage par le *dérivé nitrosé* est donc ici aussi bien démontré.

TABLEAU I.

Transformation de la diméthylaniline en 2/4 dinitro-diméthylaniline (NO^3H).



C. FORMATION DE LA 2-4 DINITRODIMÉTHYLANILINE.

(Tableau I, p. 10.)

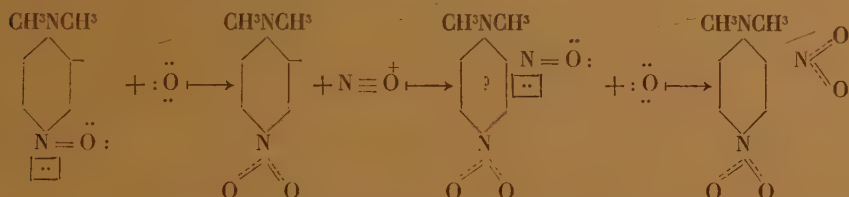
La nitrosation est toujours suivie d'oxydation. Dès que l'acide est plus concentré ou que l'on opère à température plus élevée, l'on ne peut plus isoler l'intermédiaire nitrosé. Toutefois, le domaine d'existence de la *paranitrodiméthylaniline* est très réduit ce qui explique pourquoi elle n'a pas été isolée en milieu nitrique aqueux par les chercheurs qui nous ont précédés. Le corps auquel on aboutit toujours est la 2,4 dinitrodiméthylaniline facile à isoler car sa formation est accompagnée d'un arrêt ou plutôt d'un grand ralentissement des réactions, ceci semblant dû à un effet stérique des deux CH^3 . En employant de l'acide nitrique à 99 p. 100 entre -35 et $-30^\circ C.$, nous avons pu encore isoler ce corps en versant rapidement le mélange réactionnel dans l'eau glacée.

Essayons de donner une interprétation électronique de ces phénomènes :

Nous avons vu qu'en milieu aqueux dilué NO^3H est réduit par la matière organique donnant naissance à des ions nitrosants $N \equiv O^+$ qui transforment la dimé-

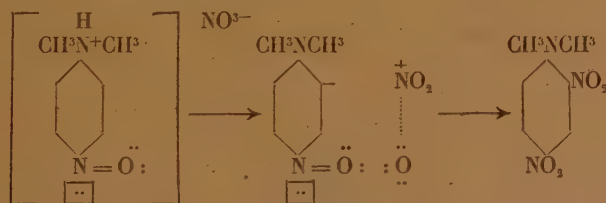
thylaniline en paranitrosodiméthylaniline. (En milieu acide le sel de cette base se forme immédiatement mais c'est la petite partie non salifiée qui agit c'est donc elle que nous considérerons.) Dès que la réaction est amorcée on peut admettre que le milieu contient à chaque instant de l'oxygène : $\ddot{\text{O}}$ et de l'ion nitrosant $\text{N} \equiv \ddot{\text{O}}^+$.

La nitrosation en position para est suivie d'oxydation, puis la réaction se porte sur la position ortho ; on a donc eu la suite :



Le passage par l'orthonitrosoparanitrodiméthylaniline corps fugitif et non isolé est hypothétique ; son existence a cependant été déjà admise par divers auteurs dans d'autres réactions (7) et, d'autre part, l'influence des vapeurs nitreuses sur la vitesse de formation de la 2.4 dinitrodiméthylaniline à partir de la paranitrodiméthylaniline, confirme tout à fait cette hypothèse (11).

Il est du reste possible que la formation de la 2.4 dinitrodiméthylaniline à partir du nitrate de paranitrosodiméthylaniline se fasse aussi par une autre voie. En effet ce dérivé nitrosé en milieu sulfurique ou acétique, aussi bien qu'en milieu nitrique, peut donner naissance au dérivé dinitré. Il y aurait simultanément oxydation du groupement nitrosé en position para et fixation du NO^2 restant en position ortho sans passage par la paranitrodiméthylaniline.



Remarque. — Nous avons mentionné sur le tableau I (p. 10), la formation de l'orthonitrodiméthylaniline avec passage par l'oxyde de diméthylaniline.

Nous nous sommes inspirés pour étudier cette question des beaux travaux de BAMBERGER (12) qui oxyde la diméthylaniline, en milieux neutres ou acides, par divers oxydants (H_2O_2 par exemple) et qui traite l'oxyde formé par les vapeurs nitreuses pour obtenir les dérivés nitrés en positions ortho et para. Nous avons obtenu des résultats tout à fait comparables en traitant la diméthylaniline par NO^3H de concentration voisine de 30 p. 100 ce qui nous a fait conclure à un processus analogue.

D. FORMATION DES DÉRIVÉS N NITROSÉS ET N NITRAMINÉS.

(Tableau II, p. 12.)

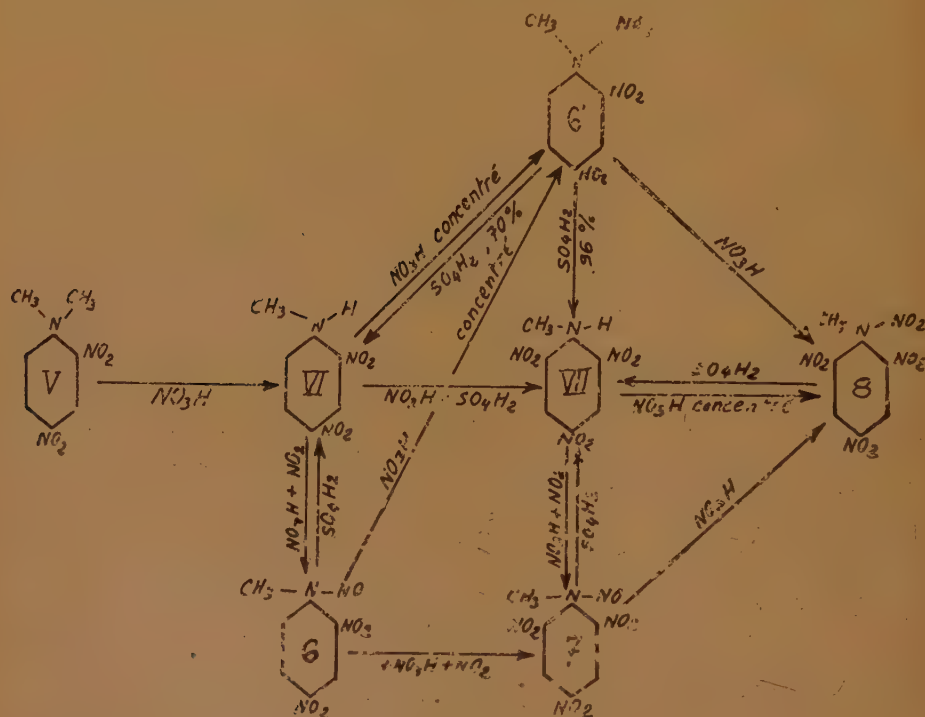
Nous avons vu que les interactions de l'acide nitrique et de la diméthylaniline aboutissaient toujours à un certain stade et, quel que soit le milieu, à la production de 2.4 dinitrodiméthylaniline. Nous pourrions donc partir sans inconvénient

de ce dernier corps pour étudier les réactions qui suivront car nous éviterons ainsi les oxydations secondaires de l'amine primitive qui compliquent inutilement les réactions conduisant à l'obtention des corps nitrés.

Mélangions donc la 2.4 dinitrodiméthylaniline avec l'acide nitrique et laissons la réaction évoluer. Cette évolution est très lente avec les acides dilués, elle est facile à suivre avec les acides de concentrations moyennes (40 à 70 p. 100) alors qu'elle

TABLEAU II.

Interactions de l'acide nitrique et de la 2/4 dinitrodiméthylaniline.



devient très rapide avec les acides concentrés donnant lieu à la formation d'une certaine quantité de tétryl qui gêne considérablement l'étude des réactions intermédiaires.

L'oxydation d'un CH₃ a déjà été démontrée par P. VAN ROMBURG (13) et nous avons pu caractériser dans les milieux réactionnels la présence de CO₂, d'acide formique, de formol et d'alcool méthylique, constatant en même temps un dégagement de NO² si l'on utilisait l'acide concentré (conc ≠ 90 p. 100) et de N²O³ dans le cas d'acide de plus faible concentration (conc ≠ 50 p. 100). Nous sommes donc en présence d'une oxydo-réduction entre la matière organique et l'acide nitrique.

Par contre, à part une courte publication de P. VAN ROMBURG (13) où cet auteur signale la présence de la N nitroso N méthyl 2.4 dinitroaniline dans une de ces réactions, tous les chercheurs qui se sont occupés de ces questions supposaient le passage par les dérivés monométhylés (2.4 dinitro et 2.4.6 trinitromonométhylaniline), certains admettant l'hydrolyse du tétryl (N nitro N méthyl 2.4.6 trinitroaniline (7)).

En réalité en manipulant avec précaution et surtout en évitant toute surchauffe⁽¹⁾ (les produits sont séchés sous vide sulfurique), nous avons obtenu des mélanges de dérivés *N* nitrosés et *N* nitrés. Ces mélanges sont de même nature que ceux formés dans des conditions opératoires semblables lorsqu'on s'adresse à la 2.4 dinitro monométhylaniline sur laquelle on fait agir de l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses. Tout se passe donc comme si les interactions de l'acide nitrique et de la 2.4 dinitrodiméthylaniline conduisaient à un mélange de 2.4 dinitromonométhylaniline, d'acide nitrique et de vapeurs nitreuses; l'acide nitrique et les vapeurs nitreuses agissant sur le dérivé monométhylé dès sa formation pour le transformer en dérivés *N* nitrosé et *N* nitré.

Nous avons admis ce processus car il nous semble très probable (voir tableau II, p. 12).

a. Étudions tout d'abord l'action de l'acide nitrique sans vapeurs nitreuses, sur la 2.4 dinitromonométhylaniline.

Au-dessous d'une concentration de 80 p. 100, l'acide nitrique n'agit pas. Les acides de concentration ≥ 80 p. 100 conduisent à la formation de la

N nitro — N méthyl 2.4 dinitroaniline

corps nouveau, non décrit dans la littérature. Nous avons pu l'isoler, l'analyser et étudier certaines de ses propriétés.

Remarquons en particulier que les solutions de ce corps dans les acides nitrique ou sulfurique concentrés présentent une coloration violette qui disparaît avec lui. Cette coloration n'a lieu avec aucun des autres corps que nous avons étudiés, elle est donc caractéristique de la présence de cette nitramine dans un milieu acide concentré.

b. La 2.4 dinitrodiméthylaniline en présence d'acide nitrique ou la 2.4 dinitromonométhylaniline en présence d'acide nitrique et de vapeurs nitreuses, comme nous l'avons dit précédemment, donnent naissance à des dérivés *N* nitrosés. Ceci a déjà lieu avec de l'acide nitrique de faible concentration la nitrosation est très rapide avec NO^3H 40 p. 100). Il se forme tout d'abord la :

N nitroso, N méthyl 2.4 dinitroaniline

que nous avons pu isoler, puis en attendant des temps plus ou moins longs suivant la concentration de l'acide auquel on s'adresse nous avons pu prouver la formation de la :

N nitroso N méthyl 2.4.6 trinitroaniline

accompagnée pour NO^3H de con c > 70 p. 100 de la

N nitro N méthyl 2.4 dinitroaniline.

Enfin le corps final auquel aboutissent toutes ces réactions est le :

N nitro N méthyl 2.4.6 trinitroaniline (tétryl).

Dès qu'il se forme une certaine quantité de tétryl dans les réactions, il ne nous a plus été possible d'isoler les divers produits intermédiaires, mais nous avons pu

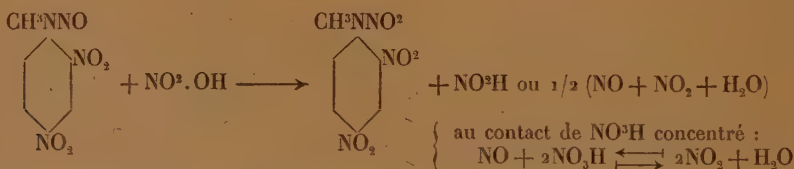
⁽¹⁾ Les *N* nitroso dérivés sont très instables à la chaleur et à l'action de l'acide sulfurique, ils perdent facilement le groupement NO nitramique (fixé sur l'azote) et donnent ainsi naissance aux dérivés monométhylés correspondants. Ceci explique le fait que ce sont ces derniers corps que l'on isole en partant des milieux sulfonitriques. Le dérivé trinitré est toutefois un peu plus stable. On peut le conserver quelques jours à la température du laboratoire.

démontrer le passage par la *N* nitro- *N* méthyl 2.4 dinitroaniline grâce à la coloration violette caractéristique en milieux nitrique ou sulfurique concentrés et nous avons pu caractériser et même doser approximativement, dans certains cas, les *dérivés N nitrosés* dans les mélanges, par colorimétrie, au moyen de solution de β naphthylamine ⁽¹⁾.

Or, même en employant des acides très concentrés (99 p. 100) nous avons pu prouver le passage de ces *dérivés N nitrosés* comme intermédiaires des réactions toutes les fois où l'acide nitrique contenait des vapeurs nitreuses. En même temps que *cette nitrosation*, nous avons toujours constaté le passage par la *N* nitro *N* méthyl 2.4 dinitroaniline chaque fois que l'acide nitrique avait une concentration > 70 p. 100, ce passage indique qu'une partie de la matière organique subit la *nitration vraie*.

Le fait de ne pas avoir observé de passage par la *N* nitro *N* méthyl 2.4 dinitroaniline dans le cas d'acide nitrique de conc < 70 p. 100 prouve que la *N* nitroso *N* méthyl 2.4 dinitroaniline ne s'oxyde pas, mais que la réaction se poursuit par formation de *N* nitroso *N* méthyl 2.4.6 trinitroaniline (le mécanisme le plus probable consiste en la nitrosation de la position 6 sur le noyau, suivie d'oxydation) puis la *N* nitroso *N* méthyl 2.4.6 trinitroaniline s'oxyde conduisant au tétryl.

Avec l'acide nitrique à plus forte concentration, nous avons pu encore constater le passage par la *N* nitroso *N* méthyl 2.4.6 trinitroaniline, mais la transformation de la *N* nitroso *N* méthyl 2.4 dinitroaniline en *N* nitro *N* méthyl 2.4 dinitroaniline a lieu aussi comme on peut du reste le constater en mélangeant le *dérivé nitrosé* avec de l'acide nitrique concentré (coloration du liquide en violet ⁽²⁾). Dans ce cas le groupement nitrosé est remplacé par le groupement nitré suivant la réaction :



cette réaction ne peut avoir lieu qu'en présence d'acide nitrique sous sa forme covalente libre NO^2OH , c'est-à-dire à des concentrations ≥ 70 p. 100.

Interactions de la 2.4.6 trinitromonométhylaniline et de NO^3H .

a. *L'acide nitrique sans vapeurs nitreuses* n'agit qu'à des concentrations ≥ 70 p. 100 il donne naissance par nitration vraie à la :

N nitro *N* méthyl 2.4.6 trinitroaniline (tétryl).

b. En présence de vapeurs nitreuses, même à faible concentration en acide nitrique c'est la :

N nitroso *N* méthyl 2.4.6 trinitroaniline

qui prend naissance (cette nitrosation est très rapide avec NO^3H 40 p. 100).

⁽¹⁾ Nous avons tout d'abord essayé l' α -naphthylamine (14) sur le conseil de M. MURAOUR, mais ce corps donne des réactions colorées aussi bien avec les nitramines que les nitrosamines.

⁽²⁾ Avec NO^3H 85 p. 100, même chargé en vapeurs nitreuses (6 p. 100), nous avons obtenu un mélange contenant un fort pourcentage de *N* nitro *N* méthyl 2.4 dinitroaniline et une faible teneur en *dérivé nitrosé*.

A forte concentration en acide nous avons aussi observé *cette nitrosation* qui a lieu en même temps que la *nitration vraie*.

La présence de vapeurs nitreuses retarde la formation du dérivé nitré car l'oxydation qui suit la nitrosation est beaucoup plus lente que la nitration directe (11).

EN RÉSUMÉ.

La diméthylaniline et ses dérivés, en présence d'acide nitrique conduisent toujours à des dérivés *nitrosés* (nitrate de p. nitroso diméthylaniline, N nitroso dérivés) toutes les fois où des vapeurs nitreuses sont présentes dans le milieu réactionnel, soit par apport extérieur, soit par oxydo-réduction entre la matière organique et NO^3H . Les dérivés N nitrosés sont détruits par la chaleur et par l'acide sulfurique, ce qui explique le fait qu'on ne peut pas les isoler des milieux sulfoniques.

C'est seulement avec des acides relativement concentrés ($C \geq 70$ p. 100) que la *nitration vraie* peut se produire; ce fait est en accord avec les théories modernes sur la constitution de NO^3H aux diverses concentrations. Lorsque l'acide nitrique concentré est en présence de vapeurs nitreuses les deux phénomènes, nitrosation et nitration vraie, ont lieu simultanément.

La 2.4 dinitrodiméthylaniline se comporte dans l'acide nitrique de façon très voisine de celle de la 2.4. dinitromonométhylaniline en présence d'acide chargé de vapeurs nitreuses, il est très probable que les réactions se font avec passage par cet intermédiaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous décrivons seulement quelques expériences que nous jugeons essentielles à la démonstration de notre exposé.

NITROSATION DU NITRATE DE DIMÉTHYLANILINE EN MILIEU NITRIQUE 20 P. 100 SANS VAPEURS NITREUSES.

Nous avons versé 10 grammes de diméthylaniline dans 300 centimètres cubes d'acide nitrique à 20 p. 100 bien purifié des vapeurs nitreuses par barbotage d'air (cet acide contient moins de 1 milligramme de NO^2H pour 100 grammes d'acide réel (10) et maintenu à -10°C le mélange; au bout de plusieurs heures (1), nous avons observé un brunissement du liquide, suivi de précipitation de produit. Ce temps nécessaire au démarrage de la réaction est la « période d'induction ».

a. En filtrant dès apparition de ce précipité, nous avons séparé des traces de *nitrate de p. nitrosodiméthylaniline*, et en neutralisant les eaux-mères acides par du carbonate de soude nous avons obtenu de la *tétraméthylbenzidine* avec un rendement d'environ 15 p. 100 (calculé à partir de la diméthylaniline), et des goudrons, ce qui montre bien l'oxydation d'une partie de la matière organique.

(1) Ce temps est assez variable et dépend des conditions expérimentales, de la luminosité en particulier. Il est en général de 2 à 5 heures.

b. En laissant le milieu réactionnel évoluer une heure à -10°C après l'apparition du précipité, nous avons obtenu du *nitrate de p nitrosodiméthylaniline* avec un rendement de 20 p. 100 (calculé à partir de la diméthylaniline).

Le nitrate de *p nitrosodiméthylaniline* a été identifié par comparaison avec un échantillon préparé synthétiquement par action de l'acide nitrique sur la paranitrosodiméthylaniline.

C'est un solide blanc grisâtre, souvent coloré en brun ou verdâtre par des impuretés. Il est assez soluble dans l'eau ($S = 0\text{ gr. } 670$ pour 100 cm^3 d'eau à 18°C), il est insoluble dans l'acétone. Il se décompose spontanément au bloc MAQUENNE vers 150°C . Le carbonate de soude le transforme en *p nitrosodiméthylaniline*. EARL et MACKNEY (15) ont obtenu par action de l'acide acétique chaud sa transformation en un mélange de 4 nitrodiméthylaniline et 2.4 dinitrodiméthylaniline. Nous avons étudié l'action de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique.

La *solution sulfurique* 20 p. 100 agit peu à froid sur le nitrate de *p nitrosodiméthylaniline*, l'acide 50 p. 100 la transforme en quelques minutes en 2.4 dinitrodiméthylaniline (Rdt de transformation = 46 p. 100).

En *solution nitrique*, l'acide à 20 p. 100 conduit déjà à la 2.4 dinitrodiméthylaniline, en deux heures à 18°C avec un rendement de 50 p. 100; avec l'acide nitrique 50 p. 100 dès 0°C la réaction a lieu en quelques minutes avec un rendement de 95 p. 100.

PRÉPARATIONS, PROPRIÉTÉS ET ANALYSES DES DÉRIVÉS N NITROSÉ ET N NITRÉS.

N nitroso N méthyl 2.4 dinitroaniline.

a. *Préparations.* — 1° Pour obtenir le produit très pur, nous avons employé la méthode classique de nitrosation de la 2.4 dinitromonométhylaniline en suspension dans l'acide acétique, par un courant de vapeurs nitreuses. Le produit est purifié par cristallisation dans l'acétone.

2° Ce produit se prépare aussi par interaction de NO^3H ($40\text{ p. } 100 \leq c \leq 70\text{ p. } 100$) chargé de vapeurs nitreuses et de la 2.4 dinitrodiméthylaniline (ou 2.4 dinitromono-méthylaniline). Pour obtenir un bon résultat, il faut employer un excès de vapeurs nitreuses. Dans le cas de la 2.4 dinitrodiméthylaniline il est nécessaire d'ajouter du nitrite de soude, ou mieux un fil de cuivre, dans l'acide, les vapeurs nitreuses formées par l'oxydation du CH^3 n'étant pas suffisantes pour nitroser entièrement l'azote aminé.

Propriétés et analyses :

1° PF = $83 - 84^{\circ}\text{C}$; produit blanc très instable à la chaleur.

2° Azote au nitromètre $\left\{ \begin{array}{l} 5,90\text{ p. } 100 \text{ théorie } 6,19 \\ \quad \quad \quad \text{à} \\ 6,19\text{ p. } 100. \end{array} \right.$

3° Le produit traité par SO^4H^2 concentré conduit à la 2.4 dinitromonométhylaniline (PF $176-177^{\circ}\text{C}$).

4° La solution de soude à 30 p. 100 à froid a peu d'action.

5° La réaction de LIEBERMANN (action du phénol + SO_4H^2 puis neutralisation par la soude) donne une coloration bleue intense.

6° Une solution acéto-alcoolique de β naphtylamine donne une coloration rouge intense⁽¹⁾. Il n'est pas possible de titrer ce dérivé nitrosé par ce moyen car il est trop instable et les résultats obtenus sont discordants.

N nitroso N méthyl 2.4.6 trinitroaniline.

a. *Préparation.* — 1° Même méthode de nitrosation en milieu acétique que pour le produit précédent. Il faut partir de la 2.4.6 trinitromonométhylaniline.

2° Le produit se forme aussi dans les interactions de l'acide nitrique et de la 2.4. dinitrodiméthylaniline ou dans celles de l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses et de la 2.4 dinitromonométhylaniline. Avec de l'acide nitrique de concentration 65-75 p. 100 nous avons pu obtenir des mélanges très riches en ce dérivé nitrosé⁽²⁾. Nous l'avons isolé par cristallisation fractionnées dans l'alcool.

b. *Propriétés et analyses.*

1° PF 106-107° C; produit blanc.

2° Azote au nitromètre, 5,11 à 5,16 p. 100 (théorie 5,16 p. 100).

3° Ce produit traité par SO_4H^2 concentré conduit à la 2.4.6 trinitromonométhylaniline (PF 110-111).

4° La solution de soude à 30 p. 100 le transforme facilement en trinitrophénate de soude avec dégagement de méthylamine.

5° La réaction de LIEBERMANN donne une coloration bleue intense.

6° La solution de β naphtylamine donne en chauffant une coloration rouge⁽³⁾.

Le titrage colorimétrique (14) avec un échantillon connu comme terme de comparaison, donne de bons résultats. Nous avons employé pour ces dosages 25 centimètres cubes de la solution suivante :

β naphtylamine.....	0 g. 050
Alcool.....	150 cc.
Acétone.....	50 cc,
HCl.....	2 cc, 5

à laquelle nous avons ajouté 5 centimètres cubes de solution acétonique contenant le produit nitrosé que l'on désire titrer. Nous avons chauffé deux heures à 60° C et laissé reposer deux heures à la température du laboratoire avant d'effectuer les lectures.

N nitro N méthyl 2.4 dinitroaniline.

a. *Préparation.* — Nous avons traité 10 grammes de 2.4 dinitromonométhylaniline par 120 centimètres cubes d'acide nitrique 80 p. 100, sans vapeurs nitreuses; nous avons observé, après dix minutes environ, la dissolution complète du produit et une coloration violette intense de l'acide. Nous avons précipité dans 250 centimètres cubes d'eau glacée. Après essorage sur filtre, lavage à neutralité,

(1) A froid lentement, à chaud très rapidement.

(2) Le dérivé N nitrosé dinitré sur le noyau se forme rapidement, le dérivé trinitré beaucoup plus lentement.

(3) Moins rapidement que le dérivé nitrosé dinitré sur le noyau.

nous avons lavé le produit avec un peu d'alcool bouillant et séché à l'étuve à 60° C. Nous avons ainsi obtenu la N nitro N méthyl 2.4 dinitroaniline très pure avec un rendement moyen de 70 p. 100 de la théorie.

b. *Propriétés et analyses.* — 1° C'est un corps pur, non dédoublable par cristallisation fractionnée dans l'alcool ou l'acétone. Il est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'acétone.

PF 114° C.

2° Le nitromètre ne donne aucun dégagement.

3° L'acide sulfurique concentré 96 p. 100 le transforme en 2.4.6 trinitro monométhylaniline (PF 110-111). Azote dosé au trichlorure de titane 17,34 théorie 17,35).

Cette dissolution est accompagnée d'une coloration violette qui disparaît en même temps que le produit se transforme. Nous avons observé un phénomène analogue avec NO^3H concentré.

4° L'acide sulfurique plus dilué (70 p. 100) conduit à la 2.4 dinitromonométhylaniline (PF 176-177°).

5° La solution de soude à 30 p. 100 agit peu à froid, après deux heures de chauffage au bain-marie nous avons obtenu un sel jaune brun non fusible à 300° C.

Ce sel est facilement hydrolysable; par addition d'eau il donne de la soude et de la 2.4 dinitromonométhylaniline (voir aussi spectres d'ultra-violets n° 1, p. 19)⁽¹⁾.

L'acide sulfurique libère de suite la 2.4 dinitromonométhylaniline.

Après lavage à l'acétone, ce sel a été séché à 100° C, puis analysé.

a. Par transformation en 2.4 dinitromonométhylaniline par action de SO^3H^2 N/10 à l'ébullition, et par titrage de l'acide en excès après la réaction.

b. Par dosage d'azote au moyen du perchlorure de titane.

Nous avons ainsi trouvé les résultats suivants :

THÉORIE POUR :		
$\text{CH}^3\text{-N-Na}$ 		
, 2H ² O		TROUVÉ
		EXPÉRIMENTALEMENT.
SO^3H^2 N/10 utilisé.....	10 cc.	9,9
(SO^3H^2 total - excès SO^3H^2).		9,9
2.4 dinitromonométhylaniline précitée.....	0 g. 182	0 g. 182
		0 g. 184
N p. 100 (dosage au trichlorure de titane)...	10,98 p. 100	10,88
		11,00 p. 100

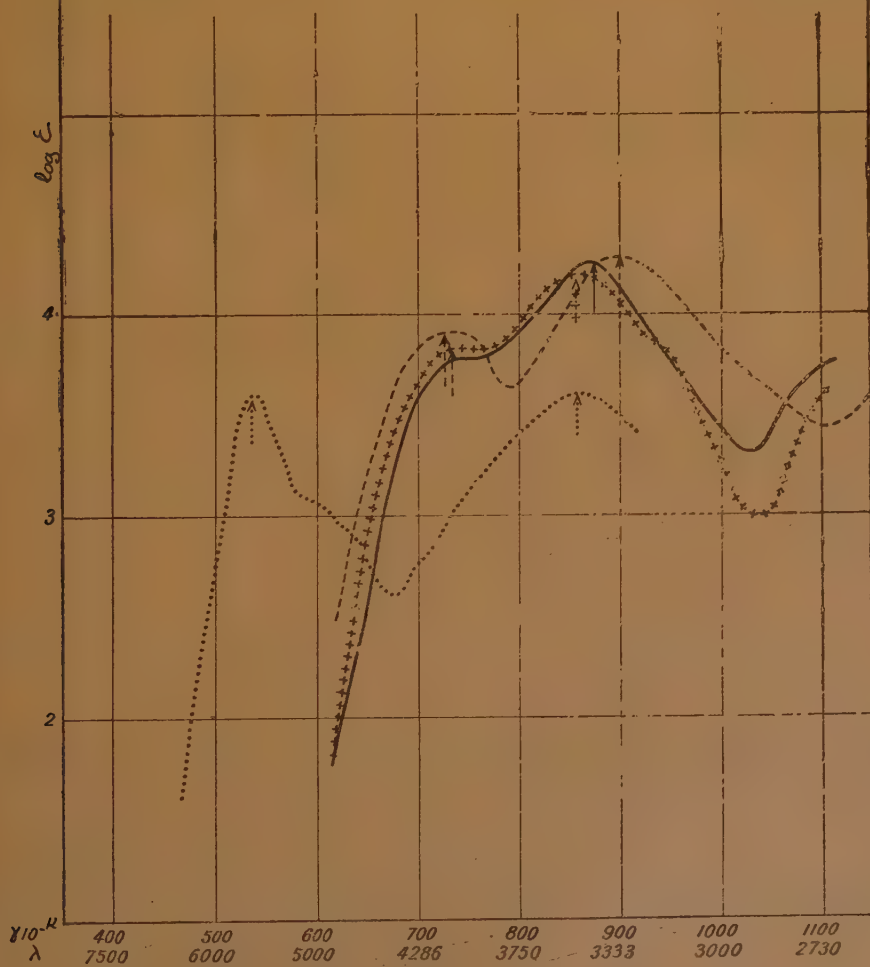
(1) Les spectres d'ultra-violets sont dus à l'obligeance de M^{me} RAMART et à la collaboration technique de M^{me} GRUMEZ. L'analyse élémentaire a été effectuée par M^{lle} COURTECUISSÉ. Je tiens à les remercier bien vivement.

SPECTRES N° 1.

TABLEAU N° 3.

N° 1 Spectres U.V.

- 1°) CH_3 $\text{N} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{array}$ NO_2 2/4 Dinitromonométhylaniline (dans dioxane) —————
- 2°) ————— id. ————— + Na OH (dans l'acétone)
- 3°) ————— id. ————— sel de Na (dans l'eau) - - - - -
- 4°) C^2H_5 $\text{N} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{array}$ NO_2 2/4 Dinitromonométhylaniline (dans l'alcool) + + + + +



6° L'action de la soude diluée 5 p. 100, une heure au bain-marie, sur la N nitro N méthyl 2.4 dinitroaniline conduit à la 2.4 dinitromonométhylaniline.

7° L'analyse élémentaire ⁽¹⁾ a donné les résultats suivants :

	THÉORIE.	TROUVÉ.
C.....	34,78	35,05-34,60
H.....	2,498	2,62-2,55-2,495-2,64
N.....	23,15	23,42-23,31-23,20-23,18-23,00

8° Le spectre d'ultra-violet (voir spectres n° 2, p. 21) indique nettement la présence d'une nitramine.

9° La réaction de LIEBERMANN conduit à une coloration bleue intense.

10° La solution de β naphthylamine donne une coloration rose très faible, quand on laisse longtemps les produits en contact. Cette coloration est négligeable vis-à-vis de celle obtenue avec les dérivés N nitrosés.

N nitro N méthyl 2.4.6 trinitroaniline (Tétryl).

a. *Préparation.* — Ce produit est le terme ultime de toutes les interactions de l'acide nitrique et de la diméthylaniline (et de ses dérivés nitrés ou nitrosés).

b. *Propriétés.* — *Analyses.*

1° Corps blanc PF = 128-129° C.

2° Azote au nitromètre 4,86-4,87 p. 100. Théorie 4,87.

3° L'acide sulfurique concentré conduit à la 2.4.6 trinitromonométhylaniline (PF 110-111).

4° La solution de soude 30 p. 100 à froid détruit le tétryl en donnant du 2.4.6 trinitrophénate de soude et un dégagement de méthylamine.

5° La réaction de LIEBERMANN donne une coloration verte fugitive avec virage rapide au rouge.

6° La solution de β naphthylamine ne donne aucune coloration.

ANALYSE DES MÉLANGES DES DÉRIVÉS N NITROSÉS ET N NITRÉS.

Les interactions de l'acide nitrique concentré et de la diméthylaniline ou de ses dérivés conduisent généralement à des mélanges de dérivés N nitrosés et N nitrés. L'analyse de ces mélanges est souvent très compliquée.

A. Dans le cas d'acide de concentration moyenne (conc $\leq$ 70 p. 100) les réactions sont relativement lentes, le tétryl ne se forme qu'au bout de plusieurs jours et tant que ce corps n'a pas pris naissance, il est possible de fractionner les mélanges et d'isoler les constituants (alcool ou acétone). Nous donnerons, à titre d'exemple

(1) Voir note au bas de la page 18.

SPECTRES N° 2.

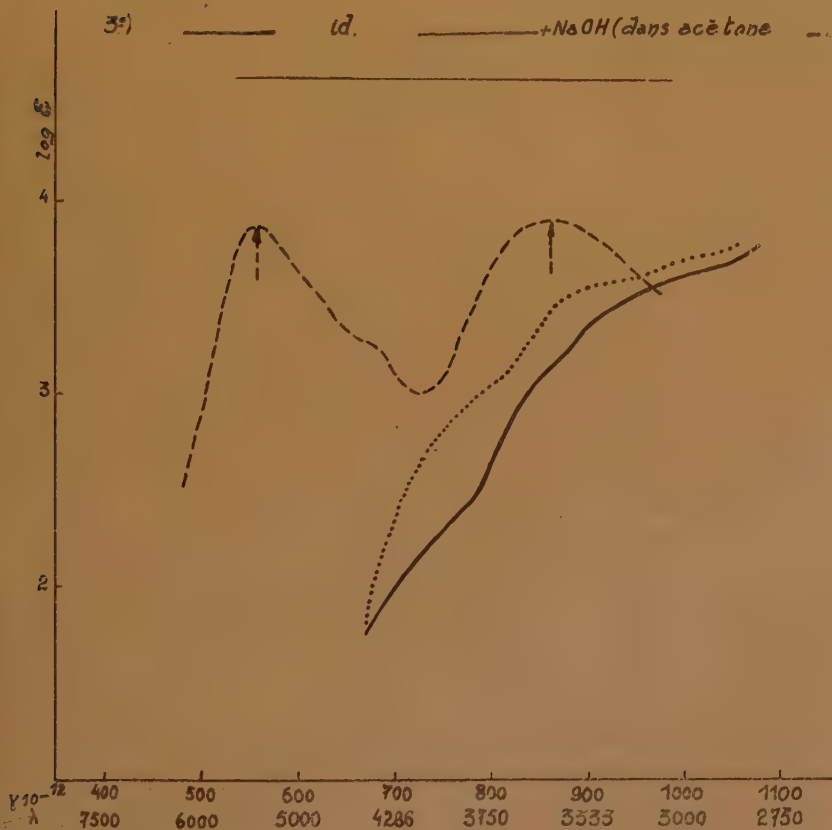
TABLEAU N° 4.

N° 2 Spectres U.V.

1°) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NO}_2$ N nitro N méthyl 2/4 Dinitroaniline ———
solution fraîche (dans dioxane)

2°) ——— id. ——— abandonné plusieurs jours

3°) ——— id. ——— + NaOH (dans acétone) ———



l'action de l'acide nitrique 70 p. 100 sur la 2.4 dinitrodiméthylaniline (opération n° 105 de notre cahier de manipulation). Il faut bien noter que l'étude est tout à fait semblable lorsque l'on part de la 2.4 dinitromonométhylaniline et de l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses. Les mélanges obtenus sont de même nature. (Tableau V, page 22.)

B. Dans le cas d'acide nitrique très concentré (conc $\geq$ 70 p. 100) il se forme rapidement du tétryl, et nous n'avons pas pu isoler les constituants des mélanges, sauf dans quelques cas très rares. Nous n'avons pu effectuer que l'analyse qualitative; l'analyse quantitative de la N nitroso N méthyl 2.4.6 trinitroaniline est

TABLEAU V. — Exemple
Op. N° 100. — Action de l'acide nitrique 70 p. 100 sur la 2^e dinitro

t.	T°	Col. liq.	1. ACIDE			1. EAU.			CRISTAL. FRACTIONNÉE dans alcool.
			P. gr.	P. F.	col.	P. gr.	PF-C.	col.	
0	21°	J. c.							
1 min.	23°	J. c.							
23 min.	25°	J. f.	0				80/85	J. c.	
30 min.	43°	J. f.							
43 min.	55°	"				1,77	90/92	J. can.	
1 h. 45	21°	"	"			1,87	90/92	J. can.	3 cristal. cr. P.F. 105/107 bc. J. év. 85. traces. Idem.
2 h.	21°	"	"			2,0	100/102	bc. J.	1 cristal.
3 j.	"	J. c.							Voir résultat
6 "	"	"	1,116	109	bc. J.				
12 "	"	"				0,855	102	bc. J.	
12 "	"	"	0,970	110/111	bc. J.				
12 "	"	"				1,170	106	bc. J.	
1 mois 12	"	"	1,73	120/121	J. c.				
						0,48	119	J. c.	

0 = Sans coloration.
T° = Température.
Col. liq. = Coloration liquide.
l. ac. = Précipité dans le milieu acide.

ABRE.
1. eau = Précipité par coulage dans 100 cc. d'eau glacée.
J. c. = Jaune clair.
J. f. = Jaune foncé.
b. f. = Brun foncé.
bc. J. = Blanc jaunâtre.

d'une série d'opérations.

diméthylaniline (2 gr. de 2.4 Dinitro Dim. dans 36 cc. AN 70 p. 100, soit env. 80 gr. NO³H réag.

TEMP. AMBIANTE 21° C. DOSAGE.	OBSERVATIONS.	CONCLUSIONS.
N. B. — Tous ces produits nitrés par NO ³ H 90 p. 100 ont conduit au Tétryl P.F. 128 à 128,5.	Dès l'introduction du produit T la dissolution est presque immédiate.	Nitrate de 2/4 Dinitro D.
	Le produit est peu modifié.	Idem.
	Montée très brusque de temp., le liquide presque noir, gros dégagement gazeux-vap. nitr.	Réaction vive élimination du CH ³ .
N. nitr. = 3,66 p. 100 Lieb. + J. nitr. = { cr. 103/104. { ev. 72/74° traces.		Mélange de Trinitro N-nitroso M et de produits non encore transformés.
N. nitr. = 5,11 p. 100. J. nitr. 109° 5'/110° 5.	Théorie : trinitro N-nitroso M 5,16. Trinitromono N. pure 110/110,5.	
Trichl. titane N ₈₀ , 17,01 p. 100.	Trichlorure de titane N ₈₀ , = 17,35.	Idem.
N. nitr. = 4,89 p. 100. Lieb. +	Idem.	2/4/6 Trinitro N-nitroso N. presque pure.
« 3° crist. 45 min. ».		
N. nitr. = 5,02 p. 100 Lieb. + J. nitr. = 110°.	Décoloration du liquide, la précipitation a parfois besoin d'être amorcée.	Idem.
N. nitr. = 4,98 Lieb. + J. nitr. = 110°.	Rdt. de la théorie calculée en nitroso 80 p. 100.	Début de transformation en tétryl.
N. nitr. = 5,01 p. 100 Lieb. + J. nitr. = 110°	Les P. F. montent légèrement.	
N. nitr. = 4,97 p. 100. J. nitr. = 110° Lieb. + Trichlorure de titane N ₈₀ , = 17,29 p. 100.		
N. nitr. = 4,84 Lieb. T.	Tétryl pur P. F. 128,5 - N nitr. = 4,87.	Produit fortement oxydé en Tétryl.

VIATIONS.

P = Poids.
PF = Point de fusion.
cr = Cristallisation.
ev = Evaporation du liquide.
N. nitr. = Azote nitrique.
J. nitr. = Produit obtenu par précipitation du liquide du nitromètre dans l'eau glacée et cristallisation dans l'éthanol.

Lieb. = réaction Liebermann :

+ positive.

- négative.

T douant la réaction du Tétryl.

possible lorsqu'il n'y a pas ou peu de *N* nitroso *N* méthyl 2.4. dinitroaniline dans le mélange, ce corps étant très instable à la chaleur, les pourcentages obtenus sont trop faibles lorsqu'on chauffe ses solutions en présence de β naphtylamine avant de les examiner au colorimètre.

Analyse qualitative.

1° Le dégagement d'oxyde d'azote (nitromètre) prouve la présence des dérivés *N* nitrosés et du tétyl.

2° L'acide sulfurique concentré conduit à la 2.4.6 trinitromonométhylaniline lorsque l'on part des 2 nitramines ou de la *N* nitroso *N* méthyl 2.4.6 trinitroaniline. La *N* nitroso *N* méthyl 2.4 dinitroaniline donne naissance à la 2.4. dinitromonométhylaniline. Il est possible d'isoler les dérivés di et trinitrés par cristallisations fractionnées dans l'acétone.

3° L'action de la soude 30 p. 100 (une nuit à froid) permet de caractériser la *N* nitro *N* méthyl 2.4 dinitroaniline et la *N* nitroso *N* méthyl 2.4 dinitroaniline que nous avons pu séparer l'une de l'autre grâce à leur différence de solubilité dans l'alcool (le dérivé *N* nitrosé est plus soluble).

4° La réaction de LIEBERMANN donne une coloration bleue avec les 2 dérivés *N* nitrosés et la *N* nitro *N* méthyl 2.4. dinitroaniline; une coloration verte fugitive avec virage au rouge dans le cas du tétyl.

5° La coloration violette en milieu nitrique ou sulfurique concentrés indique la présence de *N* nitro *N* méthyl 2.4 dinitroaniline.

6° La solution de β naphtylamine donne une teinte rouge rapidement avec la *N* nitroso *N* méthyl 2.4. dinitroaniline lentement avec la *N* nitroso *N* méthyl 2.4.6 trinitroaniline. Nous avons vu d'autre part que le dosage était possible dans le cas où le dérivé dinitré n'est qu'en faible proportion dans les mélanges.

Comme exemple d'utilisation de ces procédés analytiques, nous donnerons l'étude des interactions de l'acide nitrique concentré (conc > 70 p. 100) et de la 2.4. dinitrodiméthylaniline et celle des interactions de l'acide nitrique concentré, chargé de vapeurs nitreuses et de la 2.4 dinitromonométhylaniline.

Nous avons mélangé 1 gramme de 2.4 dinitrodiméthylaniline ou 2.4 dinitromonométhylaniline avec de l'acide nitrique en excès (quantité équivalente à 15 gr. de NO^3H réel). Cet acide est sans (ou avec très peu de) vapeurs nitreuses; nous lui avons ajouté 1 gramme de NO^2Na dans le cas de la 2.4 dinitromonométhylaniline. La température est maintenue entre 20 et 30° C durant toute l'expérience. Nous avons précipité les mélanges réactionnels dans de l'eau glacée à la fin du dégagement gazeux dans le cas de la 2.4. dinitrodiméthylaniline, dès dissolution des produits dans le cas de la 2.4 dinitromonométhylaniline, puis filtré, lavé à neutralité et séché au dessiccateur à vide sulfurique avant d'analyser ces mélanges par les méthodes que nous venons de décrire, nous avons obtenu les résultats suivants :

Dans tous les cas nous avons pu caractériser la présence de *N* nitro-*N* méthyl 2.4 dinitroaniline et de *N* nitroso *N* méthyl 2.4.6 trinitroaniline. La *N* nitroso *N* méthyl 2.4. dinitroaniline se trouve dans les mélanges obtenus à partir d'acide de concentration ≤ 80 p. 100. Le tétyl forme une partie importante des mélanges

obtenus à partir d'acide de concentration > 85 p. 100. Le dosage colorimétrique au moyen de la solution de β naphthylamine a donné les résultats que nous avons consignés sur le tableau VI.

TABLEAU VI.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DES MÉLANGES
OBTENUS PAR ACTION DE NO^2H CONCENTRÉ SUR LA

2.4 DINITRODIMÉTHYLANILINE.				2.4 DINITROMONOMÉTHYLANILINE EN PRÉSENCE DE VAPEURS NITREUSES.	
CONCENTRA- TION de NO^2H	DURÉE DE LA RÉACTION avant précipitation dans l'eau.	P. F. DU MÉLANGE obtenu.	POURCENTAGE de dérivés N nitrosés (exprimé en N nitroso N méthyl 2.4.6. trinitroaniline).	P. F. du mélange obtenu.	Pourcentage de dérivés N nitrosés (exprimé en N nitroso N méthyl 2.4.6. trinitroaniline).
75 p. 100	1 h. 45 minutes.	98° C.	96 p. 100 *	60° C.	66 p. 100 *
80 p. 100	1 h. 45 minutes.	109° C.	59.5 p. 100 *	90° C.	90 p. 100 *
85 p. 100	50 minutes.	95° C.	Traces.	106° C.	5,6 p. 100
	1 h. 45 minutes.	123,5 C.	4,5 p. 100		
90 p. 100	50 minutes.	123° C.	10,8 p. 100	100° C.	2 p. 100
	1 h. 45 minutes.	127° C.	0 —		
95 p. 100	30 minutes.	67° C.	4 p. 100	82° C.	1 p. 100
	50 —	112° C.	2,7 —		
99 p. 100	2 minutes.	67° C.	2 p. 100	125° C.	2 p. 100
	30 —	124° C.	2 —		
	50 —	126° C.	2 —		

* Ces pourcentages sont inférieurs à la réalité, car nous avons trouvé une certaine quantité de N nitroso N méthyl 2.4 dinitroaniline dans ces mélanges. Cette quantité est très importante dans le cas de l'action de NO^2H 75 p. 100 sur la 2.4 dinitromono méthylaniline.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) LANG (F. M.). — Thèse, Faculté des Sciences, Paris (6 janvier 1948).
- (2) LANG (F. M.). — *CR*, 17, **226** (1948), p. 1381.
- (3) DALMON (R.). — Thèse, *Mém. des Serv. chim. de l'État*, **30** (1943), p. 141.
- (4) CHEDIN (J.). — Thèse, *Mém. des Poudres*, **29** (1939), p. 111. *Mém. des Serv. chim. de l'État*, **31** (1944), p. 113; **32** (1946), p. 92; **33** (1947), p. 117.
- (5) VANDONI (R.). — *Mém. des Serv. chim. de l'État*, **31** (1944), p. 87.
- (6) HUGUES, INGOLD, REED. — *Nature*, **158** (1946), p. 448, 514, 515.
- (7) HODGSON. — *J. Soc.*, **21** (1942), p. 584. *J. Dyers Col.*, **60** (1944), p. 151.

- (8) STIG VEIBEL. — *Z für Phys. Chem.*, **10** (1930), p. 22.
 (9) SCHRAMM et WESTHEIMER. — *J. Am. Soc.*, **70** (1948), p. 1782.
 (10) LANG (F. M.). — *C. R.*, 17, **227** (1948), p. 849.
 (11) LANG (F. M.). — Étude : l'influence des vapeurs nitreuses sur les interactions de l'acide nitrique et des amines (non publié).
 (12) BAMBERGER. — *Ber. Chem. Ges.*, **32** (1899), p. 346-1885; **34** (1901), p. 12; **35** (1902), p. 1082.
 (13) VAN ROMBURGH (P.). — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **2** (1883), p. 103; **6** (1887), p. 253;
 8 (1889), p. 248.
 (14) LEGORCHE, JOVINET. — *Mém. des Poudres*, **23** (1928), p. 147.
 (15) EARL et MACKNEY. — *Proceed. Roy. Soc. Wales*, **67** (1933), p. 231-419; **68** (1935), p. 58

N. B. — La bibliographie détaillée se trouve à la fin de la thèse originale (171 références).

DEUXIÈME THÈSE.

Propositions données par la Faculté.

**PRÉPARATION DE L'ACIDE NITRIQUE CONCENTRÉ
SANS ACIDE SULFURIQUE.**

Vu et approuvé :

Paris, le 3 janvier 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

JEAN CABANNES.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

